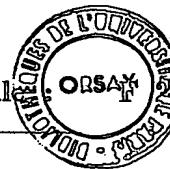


BREVET D'INVENTION

P. V. n° 116.792

Classification internationale



n° 1.538.659

j // C 01 b

Procédé pour l'obtention de krypton, xénon et des dérivés carbonés enrichis en isotope C 13 stable, ainsi que les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

WEB LEUNA-WERKE « WALTER ULRICH » résidant en République Démocratique Allemande.

Demandé le 3 août 1967, à 15^h 25^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 juillet 1968.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 36 du 6 septembre 1968.)

Il est connu de faire subir un traitement à l'air dans le but d'obtenir sous une forme pure, les traces des gaz rares, krypton et xénon, qu'il contient. A cette fin on comprime l'air, on le liquéfie après un nettoyage et on le lave avec de l'air liquide, que l'on obtient à l'aide d'un circuit secondaire de support. L'air ainsi enrichi en krypton et xénon est soumis à une distillation pour porter la teneur en gaz rares à 50 %. Le reste est principalement constitué d'oxygène. On sépare par distillation l'oxygène de ce mélange brut de krypton et de xénon.

Etant donné que la teneur de l'air en krypton et xénon est extrêmement basse, à savoir $10^{-4}\%$, respectivement $8,10^{-6}\%$, il est nécessaire de traiter de très grandes quantités d'air, de manière à ce que le procédé est très peu intéressant du point de vue économique, par son besoin élevé en énergie.

On sait que cet inconvénient est évité lorsqu'on utilise l'oxygène liquide obtenu dans les procédés de décomposition de l'air par distillation à basse température, oxygène qui est riche en gaz rares contenus dans l'air, krypton et xénon, pour l'obtention de ces produits. Grâce à une distillation de l'oxygène, conduite directement dans l'appareillage de décomposition de l'air, on peut augmenter encore la teneur en krypton et xénon, de telle sorte qu'il est possible d'obtenir, d'une manière économique, le krypton et le xénon par élimination de l'oxygène par distillation. Les procédés cités ne peuvent, cependant pas, être conduits d'une façon générale sans inconvénient. Si l'on fait fonctionner les installations travaillant suivant ces procédés, par exemple dans des centres industriels, on constate la présence d'hydrocarbures en quantité assez grande dans l'air utilisé qui sert comme matière première. Ces hydrocarbures, en particulier l'acetylène se concentrent lors de l'enrichissement en gaz rares, dans l'oxygène liquide, dans les mêmes proportions. Si l'on pousse l'enrichissement en gaz rares et, en conséquence, en hydrocarbures au point qu'on dépasse la solubilité des hydrocarbures dans l'oxy-

gène liquide, il peut se produire des explosions qui peuvent amener la destruction de l'installation. On a déjà proposé des moyens pour empêcher l'enrichissement en hydrocarbures dans l'oxygène liquide, cependant, il faut pour cela une analyse exacte. Du fait des mesures et des appareils nécessaires pour empêcher l'enrichissement en hydrocarbures, l'obtention de krypton et de xénon à partir de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène obtenu dans les procédés de décomposition de celui-ci, devient relativement onéreuse.

Il a déjà été décrit un procédé d'enrichissement en krypton et en xénon dans un milieu exempt d'oxygène. Dans ce but, on brûle l'oxygène du mélange contenant le krypton et le xénon à l'aide d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène et on soumet le mélange exempt d'oxygène ainsi obtenu, après avoir séparé les produits de combustion, l'eau et le gaz carbonique, à un nouvel enrichissement. A partir de ce mélange, contenant, à côté de gaz rares et d'hydrocarbures, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxyde de carbone, on obtient, par lavage, un liquide riche en krypton et en xénon qu'on traite ensuite pour obtenir du krypton pur. On peut bien de cette manière, enrichir, sans danger, en krypton et xénon, cependant, on n'indique pas comment on peut obtenir, à partir de ce liquide du krypton et du xénon purs.

En outre, il est connu d'obtenir du krypton et du xénon à partir de gaz de synthèse, par un lavage de ces gaz avec du méthane liquéfié. Dans ce cas, il n'y a pas bien sûr de risques d'explosion par suite de l'enrichissement en hydrocarbures dans l'oxygène, cependant, suivant ce procédé, en raison de sa technologie, l'obtention de krypton et de xénon à teneur élevée n'est possible qu'au prix d'une dépense d'énergie particulière et de fortes chutes de rendement.

Enfin, on a décrit un procédé pour l'obtention d'un mélange krypton-xénon fortement concentré par décomposition à basse température d'un mélange

de gaz contenant du krypton. Dans ce cas, on amène la fraction contenant du krypton et du xénon, provenant des gaz résiduaires de la synthèse de l'ammoniac, à une installation de décomposition à basse température avec le circuit de refroidissement auxiliaire indépendant, auquel cas le bilan des frigories est couvert, grâce à une machine frigorifique à gaz. Suivant le mode opératoire indiqué, il n'est pas possible de traiter la fraction de gaz de synthèse d'une manière économique, pour obtenir du krypton et du xénon purs, étant donné que, dans le circuit indépendant, par suite de la technologie du procédé, il se produit simultanément, lors de l'augmentation de la concentration en krypton et en xénon dans la cucurbite, une forte augmentation de la concentration en tête et, de ce fait, une augmentation des proportions de krypton et de xénon passant en tête de la colonne. Ce phénomène prive le procédé de ces avantages économiques.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et concerne, à cet effet, un procédé pour l'obtention de krypton, xénon et dérivés carbonés enrichis en isotope C¹³ stable, à partir de gaz résiduaires de la synthèse de l'ammoniac, de la synthèse du méthanol ou de la purification des gaz de synthèse qui sont soumis à une séparation à basse température, procédé caractérisé par ce qu'on introduit les gaz résiduaires contenant du krypton, du xénon et des dérivés avec isotope C¹³ stable, dans une installation de distillation à basse température à un seul étage fonctionnant avec reflux direct et dont la colonne comporte plus de 10 plateaux théoriques, on soutire, à la base de cette colonne, le mélange enrichi en krypton, xénon et dérivés carbonés comportant du C¹³, on conduit ce mélange à une colonne de séparation à un ou plusieurs étages comportant une phase de distillation à un ou plusieurs étages, qui fonctionne avec reflux indirect, une phase d'adsorption, à un ou plusieurs étages, ou une combinaison des deux phases, auquel cas on adjoint à l'installation de séparation à un ou plusieurs étages, une installation pour la combustion des composants oxydables que l'on relie à un dispositif d'élimination directe des produits de combustion et on soutire, à partir de l'installation de combustion ou de séparation, une fraction enrichie en dérivés carbonés avec C¹³ et une fraction de krypton ou une fraction de xénon ou une fraction commune krypton-xénon, ce qui permet de rendre la fabrication moins onéreuse.

Suivant une caractéristique de l'invention, on introduit le produit de tête de la phase de distribution à un ou plusieurs étages, à nouveau, dans l'installation de distillation à basse température à un étage.

L'invention concerne également, les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

Une installation pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention est décrit à titre d'exemple non limitatif dans le dessin ci-joint, dans lequel

l'unique figure représente schématiquement la suite des opérations.

Conformément à l'invention, on peut conduire le procédé de préférence de telle sorte que l'installation de distillation à basse température à un seul étage fonctionne avec un rapport de reflux compris entre 0,7 et 1,5.

Si on procède, par exemple, de telle sorte qu'on amène le krypton, le xénon et le mélange contenant l'isotope C¹³ stable, sortant de l'installation de distillation, à basse température, à un ou plusieurs étages, vers l'installation de séparation qui comporte une phase de distillation à basse température à un ou plusieurs étages, on peut soutirer, à partir de la phase de distillation, un dérivé carboné enrichi en isotope C¹³ stable, comme produit de tête.

On peut réaliser la combustion des composants oxydables des fractions enrichies en krypton, xénon ou xénon et krypton, par exemple au moyen d'oxyde de cuivre ou autres substances solides libérant de l'oxygène, à température élevée. Ce mode opératoire est recommandé lorsqu'on soutire de l'installation de distillation à basse température une fraction avec une teneur élevée en krypton et en xénon. Si ce n'est pas le cas, on a constaté qu'il était avantageux de réaliser la combustion des composants oxydables dans une flamme nue au moyen d'oxygène, d'utiliser de l'oxygène en excès d'au moins 0,7 % en volume et d'éliminer l'oxygène non transformé de façon connue, par exemple à l'aide de cuivre métallique et de nickel métallique. Un excès en oxygène supérieur à 0,7 % en volume n'apporte aucun effet particulier lors de la combustion, mais exige seulement une dépense accrue pour l'élimination de l'oxygène. En outre, on apporte, avec l'oxygène qui est nécessaire pour la combustion, des impuretés supplémentaires dans les fractions à traiter. Les produits de combustion se composent, en général, de gaz carbonique. Suivant les procédés bien connus, on peut les éliminer facilement, par exemple par lavage avec une lessive de potasse concentrée, auquel cas on peut transformer le carbonate de potassium formé éventuellement en dérivés enrichis en C¹³.

Un procédé particulièrement économique consiste à séparer le krypton, le xénon, ou krypton et xénon à partir des gaz dégagés dans les produits de combustion, éventuellement après élimination de l'oxygène par adsorption et désorption fractionnée.

On peut réaliser l'adsorption, par exemple au moyen de gel de silice ou de tamis moléculaires à des températures inférieures à —160 °C. Si le krypton ou le xénon ou le krypton et le xénon sont libérés par désorption fractionnée à partir de l'adsorbat, on obtient ainsi un krypton avec une pureté d'au moins 99 % tandis que le xénon présente un degré de pureté d'au moins 95 %.

Il est possible aussi de conduire les gaz d'abord à des températures comprises entre —75 et —85 °C sur des charbons actifs et ensuite, à une température inférieure à —160 °C, sur du gel de silice ou

un tamis moléculaire, de faire absorber le krypton, le xénon ou le krypton et xénon et de les libérer, à partir de l'adsorbat, par désorption fractionnée. Lors de la désorption, on obtient, à partir de l'adsorbat sur charbon réactif, un xénon qui est seulement contaminé par 5 % de krypton et des traces d'azote, argon et oxygène, tandis que, à partir de l'adsorbat sur du gel de silice ou un tamis moléculaire, on libère, lors de la désorption, un krypton à 99 % qui contient 1 % de xénon, des traces d'azote, d'argon et d'oxygène.

Sur le dessin annexé, on a représenté, schématiquement, un mode de mise en œuvre particulier, d'une installation pour la réalisation du présent procédé. A partir de la cucurbite d'une installation de décomposition 1 à basse température, on alimente par heure 100 N m³ (N m³, N 1, signifient que les volumes sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression) de méthane et 10 N 1 de krypton et de xénon, sous forme d'un mélange liquide par une conduite 2, dans une colonne de séparation 3. Pour maintenir l'équilibre vapeur-liquide on utilise un circuit de refroidissement auxiliaire ouvert pour le méthane. Le rapport de reflux est de 1 et les pertes en krypton et en xénon, en tête de la colonne de séparation 3, sont de 0,4 N 1. Grâce à un compresseur 4 on condense 210,5 N m³ de méthane d'une pression de 2,5 jusqu'à celle de 6 atm. Par une conduite 5, on amène 200,5 N m³ de méthane comprimé à 6 atm. en passant par un échangeur de chaleur 6 dans une installation tubulaire située dans la cucurbite de la colonne de séparation 3 où on le liquéfie. Le méthane ainsi liquéfié parcourt une conduite 7 et est détendu dans une soupape à étranglement 8 à la pression de 2,5 atm. et on divise le courant de la conduite 9 en deux par des conduites 10 et 18. Par la conduite 10, on fait passer 200 N m³ de méthane liquéfié comme reflux direct dans la colonne de séparation 3. Par une conduite 11 on alimente 200,5 N m³ de méthane gazeux, en passant par l'échangeur de chaleur 6 et une conduite 12, dans le compresseur 4, tandis qu'on soutire 100 N m³ de méthane avec 0,4 N 1 par une conduite 13 et une soupape 14, à l'état liquide, hors de la colonne de séparation et on les utilise pour maintenir le bilan de frigories d'une installation frigorifique dans le circuit.

A partir de la cucurbite de la colonne de séparation 3, on alimente par une conduite 15, grâce à une pompe 16, 182,2 N 1 de méthane enrichi en isotope C¹³ avec 9,6 N 1 de krypton et de xénon dans une colonne de séparation 17. Pour maintenir le bilan de frigories dans la colonne de séparation 17, on alimente celle-ci, par la conduite 18, de 0,5 N m³ de méthane liquide. L'équilibre vapeur-liquide dans la colonne de séparation 17 est maintenu grâce à un circuit frigorifique auxiliaire fermé. Dans ce but, on alimente 10 N m³ de méthane comprimé par le compresseur 4 au moyen d'une conduite 19, par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur 20, dans le serpentin de la cucurbite de la colonne de sépara-

tion 17 où on le liquéfie. Le méthane liquéfié parcourt une conduite 21 et est détendu, dans une soupape à étranglement 22, à la pression de 1,2 atm. Pour l'obtention du liquide de reflux dans la colonne de séparation 17, on le conduit dans le déphlegmateur 23 et on l'envoie, grâce à une conduite 24, en passant par l'échangeur de chaleur 20, dans un compresseur 25 où il est comprimé à la pression d'aspiration du compresseur 4. Ensuite, on alimente à nouveau le méthane comprimé, par une conduite 26, au compresseur 4. En tête de la colonne de séparation 17, on soutire par une conduite 27, 662,4 N 1 de méthane enrichi en isotope C¹³ stable avec 1,1 N 1 de krypton et de xénon et on l'alimente à nouveau à la colonne de séparation 3.

Si l'on veut obtenir du méthane enrichi en isotope C¹³ stable, on soutire les 662,4 N 1 de méthane en même temps que les 1,1 N 1 de krypton et de xénon par une conduite 28, hors de l'installation. A partir de la cucurbite de la colonne 17, on soutire 20 N 1 de méthane enrichi en isotope C¹³ stable avec 8,5 N 1 de krypton et de xénon par une conduite 29, on les comprime, dans un compresseur 30, à 3 atm. et on les envoie par une conduite 31 à un tube de brûleur 32. Par une conduite 33, on introduit, pour la combustion du méthane alimenté par la conduite 31, 40,5 N 1 d'oxygène dans le tube de combustion 32. Au moyen d'un dispositif d'analyse relié à une tubulure de prise d'analyse 34, on surveille la composition du mélange de gaz présent dans le tube de combustion. Après la combustion, on envoie le gaz qui se compose de 20 N 1 de gaz carbonique, 40 N 1 de vapeur d'eau, 0,5 N 1 d'oxygène et 8,5 N 1 d'un mélange krypton-xénon, dans un séparateur 35. Là, on sépare après refroidissement du gaz, l'eau à l'état liquide, tandis qu'on conduit le gaz restant, qui se compose de 20 N 1 de gaz carbonique, 0,5 N 1 d'oxygène et 8,5 N 1 d'un mélange krypton-xénon, dans une tour de lavage 36. Dans cette dernière, on élimine le gaz carbonique jusqu'à une valeur résiduelle de 10 ppm dans le mélange de gaz, au moyen d'une lessive de potasse concentrée qu'on introduit par une conduite 37 et qu'on fait circuler au moyen d'une pompe 38 et d'une conduite 39. Le gaz restant qui contient, à côté de petites quantités d'impuretés, 8,5 N 1 de krypton-xénon et 0,5 N 1 d'oxygène, est alimenté par une conduite 40 dans un appareil de réaction 41 rempli de cuivre métallique dans lequel l'oxygène réagit avec le cuivre à une température de 465 °C pour donner de l'oxyde de cuivre et se trouve ainsi éliminé du mélange de gaz. Les 8,5 N 1 restants du mélange krypton-xénon, qui contiennent, comme impuretés, de l'azote et de l'argon, ainsi que des traces d'oxygène, sont envoyés par une conduite 42 dans un tour d'adsorption 43 refroidie au moyen d'un mélange de neige carbonique et de méthanol et qui est remplie de charbon actif, dans laquelle le xénon est adsorbé. On envoie le mélange gazeux restant par une conduite 44 et une conduite 45 dans une tour d'adsorption 46, rem-

plie de gel de silice, qui est maintenue, grâce à de l'argon liquide, à une température de —186 °C. Dans cette tour d'adsorption le krypton est adsorbé avec l'azote, l'argon et l'oxygène. Après une heure, la capacité d'adsorption de la tour est pratiquement épuisée, et on fait passer le courant sur des tours d'adsorption non représentées, disposées en parallèle. Par des désorptions fractionnées, on libère à partir des tours d'adsorption 43 et 46, par des conduites 44 et 47 et une soupape à étranglement 48, 0,7 N 1 de xénon avec une pureté de 95 %, le reste étant du krypton et des impuretés, et, de la même façon, on libère, par la conduite 49 et la soupape 50, d'abord les impuretés encore contenues dans le krypton, de l'azote, argon, oxygène et puis 7,5 N 1 de krypton avec une pureté de 99 %, le reste étant du xénon et des traces d'impuretés. Les fractions de tête obtenues dans la désorption fractionnée et contenant encore 0,3 N 1 de krypton et de xénon, sont recueillies dans un gazomètre 51 et renvoyées par une conduite 52 au moyen de la pompe 53 dans la conduite 42 pour une nouvelle adsorption.

Il est bien évident que l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention s'étend notamment aux caractéristiques suivantes et à leurs diverses combinaisons possibles :

1° Procédé pour l'obtention de krypton, xénon et dérivés carbonés enrichis en isotope C¹⁸ stable, à partir de gaz résiduaires de la synthèse de l'ammoniac, de la synthèse du méthanol ou de la purification des gaz de synthèse qui sont soumis à une séparation à basse température, procédé caractérisé par ce qu'on introduit les gaz résiduaires contenant du krypton, du xénon et des dérivés avec isotope C¹⁸ stable, dans une installation de distillation à basse température à un seul étage, fonctionnant avec reflux direct et dont la colonne comporte plus de 10 plateaux théoriques, on soutire, à la base de cette colonne, le mélange enrichi en krypton, xénon et dérivés carbonés comportant du C¹⁸, on conduit ce mélange à une colonne de séparation à un ou plusieurs étages comportant une phase de distillation à un ou plusieurs étages, qui fonctionne avec reflux indirect, une phase d'adsorption à un ou plusieurs étages, ou une combinaison des deux phases, auquel cas on adjoint, à l'installation de séparation à un ou plusieurs étages, une installation pour la combustion des composants oxydables que l'on relie à un dispositif d'élimination directe des

produits de combustion et on soutire, à partir de l'installation de combustion ou de séparation, une fraction enrichie en dérivés carbonés avec C¹⁸ et une fraction de krypton ou une fraction de xénon ou une fraction commune krypton-xénon, ce qui permet de rendre la fabrication moins onéreuse;

2° On fait fonctionner l'installation de distillation à basse température à un étage avec un rapport de reflux compris entre 0,7 et 1,5;

3° On alimente le mélange contenant du krypton, du xénon et le dérivé carboné avec isotope C¹⁸ stable, soutiré de l'installation de distillation à basse température à un étage, à l'installation de séparation qui comporte une phase de distillation à basse température à un ou plusieurs étages, et on soutire, à partir de la phase de distillation, un dérivé carboné enrichi en isotope C¹⁸ stable comme produit de tête;

4° On introduit le produit de tête de la phase de distillation à un ou plusieurs étages, à nouveau, dans l'installation de distillation à basse température à un étage;

5° On réalise la combustion des composants oxydables dans l'installation de combustion à flamme libre, au moyen d'oxygène et on utilise l'oxygène en excès d'au moins 0,7 % en volume;

6° On isole les dérivés carbonés contenant du C¹⁸, brûlés, au moyen d'une lessive alcaline et sous forme de carbonate;

7° On réalise l'adsorption, dans la phase d'adsorption à un ou plusieurs étages, sur du gel de silice, du charbon actif ou des tamis moléculaires;

8° On réalise l'adsorption au moyen de gel de silice ou de tamis moléculaires à des températures inférieures à —160 °C et on met en liberté le krypton, le xénon ou krypton et xénon par désorption fractionnée à partir du produit adsorbé;

9° On fait passer les gaz débarrassés des produits de combustion et, éventuellement de l'oxygène, d'abord, à des températures comprises entre —75 et —85 °C sur des carbons actifs et ensuite, à une température inférieure à —160 °C, sur du gel de silice ou un tamis moléculaire, on adsorbe le krypton, le xénon ou krypton et xénon, et on les libère, à partir des produits adsorbés par désorption fractionnée;

10° Les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

VEB LEUNA-WERKE « WALTER ULRICH »

Par procuration :

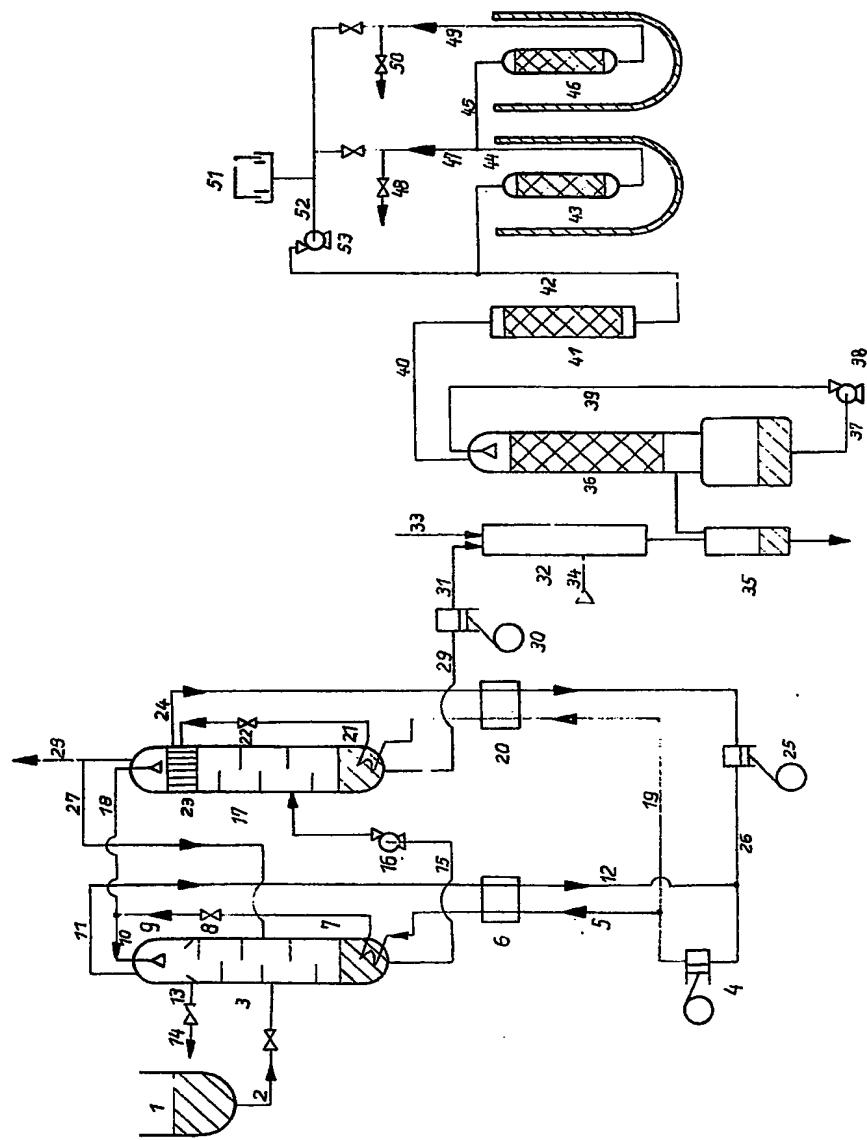
BERT & DE KERAVENANT

N° 1.538.659

VEB Leuna-Werke

Pl. unique

"Walter Ulbricht"



THIS PAGE BLANK (USPTO)